

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

No.3

(11)Publication number : 05-059473

(43)Date of publication of application : 09.03.1993

(51)Int.Cl.

C22C 19/05

(21)Application number : 01-800016

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 30.05.1989

(72)Inventor : R WARREN ROSS
WUKUSICK CARL STEPHEN
WARREN TAN KING

(54) NICKEL-BASE SUPERALLOY HAVING IMPROVED LOW-ANGLE GRAIN BOUNDARY RESISTANCE FOR MANUFACTURE OF SINGLE CRYSTAL PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the Ni-base superalloy useful, e.g. for a rotary blade for aircraft gas turbine and castable into a single crystal product by specifying respective contents of Cr, Co, Mo, W, Ta, Cb, etc., and improving grain boundary strength.

CONSTITUTION: The Ni-base superalloy has a composition consisting of, by weight, 7-12% Cr, 5-15% Co, 0.5-5% Mo, 3-12% W, 2-6% Ta, 2-5% Ti, 3-5% Al, 0-2% Cb, 0-2% Hf, 0.03-0.25% C, 0.002-0.05% B, and the balance Ni. In this Ni-base superalloy, low-angle grain boundary resistance is improved, and also the balance between cycle oxidation and high temp. corrosion resistance can be improved by the increase in the ratio between C and Hf and the ratio between Al and Ti.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.05.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.01.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3402603

[Date of registration] 28.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-05865

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 13.04.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-59473

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl.⁵

C 2 2 C 19/05

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 8928-4K

審査請求 未請求 請求項の数22(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平1-800016

(22)出願日 平成1年(1989)5月30日

(71)出願人 999999999

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、リバーロード、1番

(72)発明者 アール・ウォーレン・ロス

アメリカ合衆国オハイオ州45229, シンシ
ナティ, ベトルア・アベニュー 730

(72)発明者 カール・ステイブン・ウクシツク

アメリカ合衆国オハイオ州45232, シンシ
ナティ, マクメイキン・アベニュー 749

(72)発明者 ウォーレン・タン・キング

アメリカ合衆国オハイオ州45242, シンシ
ナティ, ケンウッド・ロード 9118

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外4名)

(54)【発明の名称】 単結晶製品を製造するための改善された低角粒界耐性を有するニッケル基—超合金

(57)【要約】

電子出願以前の出願であるので

要約・選択図及び出願人の識別番号は存在しない。

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-59473

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl.⁵
C 2 2 C 19/05

識別記号 庁内整理番号
C 8928-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数22(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平1-800016

(22)出願日 平成1年(1989)5月30日

(71)出願人 999999999

ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、リバーロード、1番

(72)発明者 アール・ウォーレン・ロス

アメリカ合衆国オハイオ州45229, シンシ
ナティ, ベトルア・アベニュー 730

(72)発明者 カール・ステイブ・ウクシツク

アメリカ合衆国オハイオ州45232, シンシ
ナティ, マクメイキン・アベニュー 749

(72)発明者 ウォーレン・タン・キング

アメリカ合衆国オハイオ州45242, シンシ
ナティ, ケンウッド・ロード 9118

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外4名)

(54)【発明の名称】 単結晶製品を製造するための改善された低角粒界耐性を有するニッケル基一超合金

(57)【要約】

電子出願以前の出願であるので
要約・選択図及び出願人の識別番号は存在しない。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 本質的に、重量百分率で7-12%のクロム、

5-15%のコバルト、0.5-5%のモリブデン、3-12%のタングステン、2-6%のタンタル、2-5%のチタン、3-5%のアルミニウム、0-2%のコロンビウム、0-2.0%のハフニウム、0.03-0.25%の炭素、及び0.002-0.050%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物であるニッケル基超合金。

【請求項2】 本質的に、重量百分率で7-10%のクロム、

5-10%のコバルト、1-3%のモリブデン、4-8%のタングステン、3-5%のタンタル、3-4%のチタン、4-4.5%のアルミニウム、0-1%のコロンビウム、0.05-0.5%のハフニウム、0.03-0.1%の炭素、及び0.002-0.020%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物である請

求項1記載の超合金。

【請求項3】 本質的に、重量百分率で9.5-10.0%のクロム、7.0-8.0%のコバルト、1.3-1.7%のモリブデン、5.75-6.25%のタングステン、4.6-5.0%のタンタル、3.4-3.6%のチタン、4.1-4.3%のアルミニウム、0.4-0.6%のコロンビウム、0.1-0.2%のハフニウム、0.05-0.07%の炭素、及び0.003-0.005%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物である請求項2記載の超合金。

【請求項4】 本質的に、重量百分率で7-12%のクロム、

5-15%のコバルト、0.5-5%のモリブデン、3-12%のタングステン、2-6%のタンタル、2-5%のチタン、3-5%のアルミニウム、0-2%のコロンビウム、0-2.0%のハフニウム、0.03-0.25%の炭素、及び0.002-0.050%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物である、単結晶製品製造のための改善された低角粒界耐性を有するニッケル基超合金。

【請求項5】 本質的に、重量百分率で7-10%のクロム、

5-10%のコバルト、1-3%のモリブデン、4-8%のタングステン、3-5%のタンタル、3-4%のチタン、4-4.5%のアルミニウム、0-1%のコロンビウム、0.05-0.5%のハフニウム、0.03-0.1%の炭素、及び0.002-0.020%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物である請求項4記載の超合金。

【請求項6】 本質的に、重量百分率で9.5-10.0%のク

2

ロム、7.0-8.0%のコバルト、1.3-1.7%のモリブデン、5.75-6.25%のタングステン、4.6-5.0%のタンタル、3.4-3.6%のチタン、4.1-4.3%のアルミニウム、0.4-0.6%のコロンビウム、0.1-0.2%のハフニウム、0.05-0.07%の炭素、及び0.003-0.005%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物である請求項5記載の超合金。

【請求項7】 単結晶製品の全体的組成が、本質的に、

10 重

量百分率で7-12%のクロム、5-15%のコバルト、0.5-5%のモリブデン、3-12%のタングステン、2-6%のタンタル、2-5%のチタン、3-5%のア

ルミニウム、0-2%のコロンビウム、0-2.0%のハフニウム、0.03-0.25%の炭素、及び0.002-0.050%のホウ素成分であって、残りの成分がニッケル及び付随的不純物であるニッケル基超合金の組成であり、上記製品に存在するあらゆる低角粒界が約0°以上である単結晶製品。

20

【請求項8】 製品に存在するあらゆる低角粒界が約0°

から約20°の範囲である請求項7記載の製品。

【請求項9】 ガスタービンエンジンの翼型部材である請

求項8記載の製品。

【請求項10】 本質的に、重量百分率で7-10%のクロム、

5-10%のコバルト、1-3%のモリブデン、4-8%のタングステン、3-5%のタンタル、3-4%のチタン、4-4.5%のアルミニウム、0-1%のコロンビウム、0.05-0.5%のハフニウム、0.03-0.1%の炭素、及び0.002-0.020%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物からな請求項7記載の製品。

30

【請求項11】 本質的に、重量百分率で9.5-10.0%のク

ロム、7.0-8.0%のコバルト、1.3-1.7%のモリ

ブデン、5.75-6.25%のタングステン、4.6-5.0%のタンタル、3.4-3.6%のチタン、4.1-4.3%のアルミニウム、0.4-0.6%のコロンビウム、0.1-0.2%のハフニウム、0.05-0.07%の炭素及び0.003-0.005%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物である請求項7記載の製品。

【請求項12】 製品の全体的組成が、本質的に、重量百分

率で7-12%のクロム、5-15%のコバルト、0.5-5%のモリブデン、3-12%のタングステン、2-6

50

3

%のタンタル、2-5%のチタン、3-5%のアルミニウム、0-2%のコロンビウム、0-2.0%のハフニウム、0.03-0.25%の炭素及び0.002-0.050%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物であるニッケル基超合金であり、少なくともその一部が単結晶である製品。

【請求項13】 上記単結晶部分に存在するあらゆる低角粒

界が約0°以上である請求項12記載の製品。

【請求項14】 上記単結晶部分に存在するあらゆる低角粒

界が約0°から20°の範囲である請求項13記載

の製品。

【請求項15】 少なくともその翼型部材が上記単結晶部分からなるガスタービンエンジンの翼型部材である請求項13記載の製品。

【請求項16】 本質的に、重量百分率で7-10%のクロム、5-10%のコバルト、1-3%のモリブデン、4-8%のタングステン、3-5%のタンタル、3-4%のチタン、4-4.5%のアルミニウム、0-1%のコロンビウム、0.05-0.5%のハフニウム、0.03-0.1%の炭素、及び0.002-0.020%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物からなる請求項13記載の製品。

【請求項17】 本質的に、重量百分率で9.5-10.0%のクロム、7.0-8.0%のコバルト、1.3-1.7%のモリブデン、5.75-6.25%のタングステン、4.6-5.0%のタンタル、3.4-3.6%のチタン、4.1-4.3%のアルミニウム、0.4-0.6%のコロンビウム、0.1-0.2%のハフニウム、0.05-0.07%の炭素及び0.003-0.005%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物である請求項16

記載の製品。

【請求項18】 全体的な組成が、本質的に、重量百分率で7-12%のクロム、5-15%のコバルト、0.5-5%のモリブデン、3-12%のタングステン、2-6%のタンタル、2-5%のチタン、3-5%のアルミニウム、0-2%のコロンビウム、0-2.0%のハフニウム、0.03-0.25%の炭素及び0.002-0.050%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物であるニッケル基超合金である製品。

【請求項19】 方向性凝固により得られた請求項18記載の製品。

4

【請求項20】 従来の方法で製造された請求項18記載の製品。

【請求項21】 上記組成が、本質的に、重量百分率で7-10

%のクロム、5-10%のコバルト、1-3%のモリブデン、4-8%のタングステン、3-5%のタンタル、3-4%のチタン、4-4.5%のアルミニウム、0-1%のコロンビウム、0.05-0.5%のハフニウム、0.03-0.1%の炭素及び0.002-0.020%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純

物からなる請求項18記載の製品。

【請求項22】 上記組成が、本質的に、重量百分率で9.5

-10.0%のクロム、7.0-8.0%のコバルト、1.3-1.7%のモリブデン、5.75-6.25%のタングステン、4.6-5.0%のタンタル、3.4-3.6%のチタン、4.1-4.3%のアルミニウム、0.4-0.6%のコロンビウム、0.1-0.2%のハフニウム、0.05-0.07%の炭素及び0.003-0.005%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物である請求項18記載の製品。

【発明の詳細な説明】

ここに開示し保護を請求する発明は、1981年10月2日に米国特許庁に受理された出願番号307,819号に開示し保護を請求した発明と関連がある。

(産業上の利用分野)

本発明は、全般的には、航空機ガスタービン・エンジンの高熱部材、特に回転ブレード(rotating blade)に有用な、単結晶製品として製造可能なニッケル基超合金に関するものである。

(従来の技術)

ガスタービン・エンジンの効率は、エンジンの各種部品の作動温度に大きく左右され、作動温度が高くなれば効率が良くなる。効率を上げるための研究により、ますます高温に耐えつつ基本的な材料の性質を維持できる耐熱超合金が開発されるに至った。また、作動温度をますます高くしたいという要求からも、高度に複雑な製造空洞形状、例えば、そのような形状を生むため使用される材料を効率良く冷却するブレード(blade)及びベーン(vane)が開発されるに至った。

通常の製造法による普通ニッケル基超合金と呼ばれる初期のニッケル基超合金に用いられた製造法では、一般に粒子間に粒界を有する結晶学的にでたらめな向きを向いた(無配向の)多数の等軸単結晶(粒子)から構成される部分が生じた。粒界は極度に無配向な構造の領域であり、その幅

は原子の直径の数倍にすぎず、隣接する粒子間における結晶学的配向差(crystallographic orientation difference)を調節する(accommodate)のに役立つ。

高角粒界(hugh angle grain boundary:HAB)とは隣接する粒子間の結晶学的配向差が約 $5-6^{\circ}$ 以上の境界であると一般に考えられている。高角粒界は数百エルグ/cm²のオーダーの高表面エネルギーの領域であり、構造の説明やモデル化の容易にできないほど極度にランダムなミスフィット(misfit)の場所である。これらのエネルギーの高さとランダムさのため、高角粒界は極めて流動性に富み、拡散、沈降そして相転移などの固体反応を起こし易い場所であるから、高角粒界は多結晶金属の変形・破砕特性及び化学的特性(例えば酸化や高温腐食に対する耐性)に重要な役割を演じる。

また、HABの高いエネルギーと無秩序のため、不純物の原子は高角粒界の方へ選択的に引き寄せられ(偏析し)、粒界における不純物の原子の濃度は、粒子内における同じ不純物の原子の濃度より数桁大きくなることもある。高角粒界にこのような高い不純物原子濃度が存在すれば金属の機械的、化学的性質を更に変えることもありうる。例えば、ニッケル基超合金では、鉛及びビスマス

は粒界に偏析する有害な不純物である。高温においては、微量(即ち数ppm)でもニッケル基超合金粒界におけるこの種の不純物は、機械的特性(例えば、応力破壊強度)を損ない、破壊は一般に粒界において生じる。

高角粒界とは対照的に、亜結晶粒界(subgrain boundary)とも呼ばれる低角粒界(low angle grain boundary)は、隣接する粒子間の結晶学的配向差が約 5° 以下の境界であると一般に考えられている。しかし、高角粒界あるいは低角粒界としての分類は、人により、また分類を行なう機関により異なることがある点に留意されたい。境界を横切る配向差が 1° 以下になると考えられる低角粒界(LAB)という限定された場合については、その境界は稜転移(edge dislocation)、即ち傾斜境界(tilt boundary)の正規アレイ(regular array)に関して説明(モデル化)することができる。ミスマッチ(mismatch)は技術的にはあらゆる隣接粒子間のものであり、境界それ自体のものではないが、ミスマッチの程度は普通境界が引合

いに出されるので、例えば、 5° の低角粒界という用語は、ここでは同意語として使用するものとする。

低角粒界にははるかに高度な秩序があり、高角粒界よりも低い表面エネルギーを有する。高度な秩序と低い表面エネルギーのため、流動性が低く不純物原子の吸引が少なくなり、このため高角粒界に比べて機械的、化学的性質に及ぼす効果が少なくなる。従って、いかなる粒界の好ましい条件を作るものではないが、低角粒界は高角粒界に比べれば好ましいといえる。

強度及び酸化耐性などの他の必要な性質を損なうことなく高温に耐える通常の超合金の能力の改善は合金の開発及び処理技法の改善により達成された。これらの改善は、この種の超合金の強度その他の重要な特性が粒界の強度に依存するという結論に従って生まれた。この種の通常の超合金の改善のため初期の努力は、炭素(C)、ホウ素(B)、ジルコニウム(Zr)及びハフニウム(Hf)など各種の粒界強化元素を添加して粒界

を強化することに向けられた。

これに続いて、成長又は固形成の方向に一致するように粒界を選択配向させることによる通常のニッケル基超合金の改善が開始された。粒界の選択配向により、一般に単一の結晶学的方向に配向された長くて細い(柱状)粒子の柱状粒子構造が生まれ、成長又は固形成の方向を横切る粒界を最小にしたり無くすることになる。使用された方向性固形成(directional solidification:DS)処理は、永らくマグネット及び変圧器用の粒子配向硅素鋼板などの他の目的に使われていた。その処理は例えばスマッシー(Smashey)による米国特許第3,897,815号に説明され、改良が加えられている。ここで引用されるすべての米国特許の開示内容は、参考として取り入れてある。

通常の鑄造超合金物品に比べて、方向性固形成(DS)された物品は、固形成の方向を横切る粒界を無くしたり最小とするので柱状粒子が主応力軸(principal stress axis)に平行に揃うため強度の増大を示した。また、好ましい粒子配向のた

め、DSによって延性及び低サイクル耐疲労性などの他の特性が向上した。しかしなお、このようにDSされた製品の長さ方向の柱状粒界の存在により、横方向には強度及び延性の低下があった。Hf、C、B、及びZrを添加剤として用いこの種の合金の横方向粒界強度を改善しようとする試みは通常の等軸ニッケル基超合金について以前に行われた。しかしながら、これらの元素を大量に添加すれば融点の低下剤として作用し熱処理への制約を生じたので、この種の方向性固形成超合金内部に最大強度を作り出すことはできなかった。

一時は、製品を完全な単結晶としていろんな形状に鑄造して粒界を全く無くすることができるという認識がなされていた。次の論理的段階は、単結晶としての超合金の固形化を可能とするように処理を変えて、以前にD Sされた製品に見られた長さ方向に延びる高角粒界を無くすることであった。

単結晶合金冶金術で従来教えられていたことは、ホウ素、ジルコニウム及び炭素などの元素は避け

るべきであり、商業的熔融と合金化の慣行と技術の場合にはできるだけ含有量を少なくせよということであった。例えば、米国特許第3, 494, 709号ではB及びZrの有害な効果を述べて、これらの元素をそれぞれ0.001%及び0.01%に制限するよう提唱している。米国特許第3, 567, 526号ではCを完全に除くことにより単結晶超合金物品の疲労特性を改善できると説いている。

米国特許第4, 116, 723号では、Co、C、B、及びZrを含有する同種のニッケル基超合金に比べて、たとえば、クリープ及び破砕に至る時間などの機械的特性が優れていると言われる、意図的にCo、B、Zr及びCを添加しない均質な単結晶ニッケル基超合金が開示されている。その中で、コバルトは約0.5%以下、できれば0.2%以下に抑えて、位相的に閉じている有害な詰まった位相 (topologically close packed phase: TCP) (例えば ρ 及び μ) の形成を排除すべきことを教えている。その中では更に、炭素、ホウ素及びジルコニウムのグループのどの1つの元素も

50ppm以上存在してはならず、できればこの種の不純物の総量は100ppm以下に抑え、最も好ましいのは30ppm以下とすること、そしてB及びZrは20ppm以下に保持すべきことを説いている。いずれの場合も炭素はMC型炭化物を形成しうる以下の量に抑えなければならないと説いている。その後、米国特許第4, 209, 348号では、3~7%のCoであれば単結晶ニッケル基超合金に含まれていてもTCPを形成することは無いと発表されている。

C、B及びZrを制限するもう1つの目的は、 γ' 相融解(gamma prime solvus)温度に関連して溶解開始温度を上げることにより、溶質に富んだ領域の局部的溶解を起こすことなく適時に γ' 相の完全な溶解を可能とすることにある。しかしながら、最近、米国特許第4, 402, 772号の少量のハフニウムをある種のニッケル基超合金に加えることが単結晶製品の鑄造に効果的なこと、例えば、この種の製品は従来の技術によるものより γ' 相

融解温度と溶解開始温度との間の温度範囲が広く

なるという意味で諸特性を向上し熱処理性を良くすることが認められるようになった。

(発明の概要)

本発明により、単結晶製品製造のための改善された低角粒界耐性を有するニッケル基超合金が提供される。低角粒界耐性の改善は、単結晶製品としての鑄造に適したニッケル基超合金が、従来の技術の教義とは対照的に、少量ではあるが調節された量のホウ素及び炭素、そして適宜ハフニウムの添加により可能であり、これが主に粒界強度の改善によることが分かったという発見から出てきたものである。また、本発明の超合金は、主に炭素とハフニウム、そしてアルミニウム対チタン比の増加によりサイクル酸化(cyclic oxidation)と高温耐食性の均衡も改善されている。

この粒界強度の増強の1つの結果として、本発明のニッケル基超合金においては、従来の技術による単結晶超合金に対する6°という限界よりはるかに大きな粒界のミスマッチ (mismatch) にも耐えることができる。換言すれば、例えば、費

用のかさむX線技法に頼るまでもなく通常の検査法により広い範囲にわたる粒界を受け入れることができるので検査費用が安くて済むことになる。本発明のニッケル基超合金は、航空機ガスタービン・エンジンの高熱部材、特に回転ブレードとして方向性固形化される(directionally solidified)場合には特に有用である。

概括的に言えば、本発明の単結晶超合金は実質的に重量比で約、7-12%のクロム、5-15%のコバルト、0.5-5%のモリブデン、3-12%のタングステン、2-6%のタンタル、2-5%のチタン、3-5%のアルミニウム、0-2%のコロンビウム、0-2.0%のハフニウム、0.03-0.25%の炭素、及び0.002-0.050%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物(incidental impurities)である。

(実施例)

単結晶として鑄造可能なニッケル基超合金は、航空機ガスタービンの高熱部の翼型部材、例えば、回転ブレード及び静止バーン(stationary vane)

の製造に通常使われている。この種のブレード部材10は模式的に第1図に示されており、基部

(又は根元部) 12 (ディスクに取付けるため「もみの木(fir-tree)」状に機械加工してある)、ブラットホーム部14、及び空気力学的にカーブした翼型部分16を含んでいる。ブレード部材10に

はまた、これを通してタービンの運転中に循環されブレードを冷却する流体（一般に空気）の単数または複数の通路が設けられる。流体は前端及び後端に置かれている孔から押し出され翼型部分16の表面の層流による表面冷却効果をもたらすことが多い。この種の冷却手段は当該技術分野では公知であり、本発明の理解のため必要ではないのでここでは詳細に触れない。この種のブレードの方向性鑄造の技法も、例えば、米国特許第3,494,709号に示されているように公知であり、ここでは詳述しない。

通常基部12へ向かって矢印18で示される下向きに進行する方向性固形化に続き、固形化されたブレード部材10は粒界の存在と軸成長の方向

(axial growth direction) 18の確認のために検査される。軸成長の方向はX線解析により（通常は周知のラウエ法により）求めるが、ニッケル基超合金については[001]結晶軸方向から $\pm 15^\circ$ であることが望ましい。

これまでは、単結晶ブレード10では、隣接粒子間のミスマッチは、20に模式的に示すように最大約 6° までのミスマッチといった低角粒界のみが許容されていた。一般に、熟練した観測者であれば $0 \sim 3^\circ$ のオーダーのLABを目視で検出することができる。しかしながら、約 6° までの最大許容ミスマッチとなれば、目視による測定は信頼性が低くなり、問題の境界のいずれかの側に現れるラウエ・パターン(Laue pattern)を見なければならなかった。ラウエ・パターン法はそれほど高価ではなく、現行の単結晶検査の慣行によれば鑄造ごとに3～4個のラウエ・パターンを取ることが一般に要求される。現在は、一部には低角粒界の検出の不確実さもあって鑄造の収率は約45-55%にすぎない。

今や単結晶製品として鑄造に適するニッケル基超合金は、少量ではあるが調節された量のホウ素及び炭素、そして適宜ハフニウムの添加により新しい単結晶超合金群が生まれることになった。

サイクル酸化と高温耐食性の間の均衡の改善に加えて、この発見による主要な利点は、本発明の超合金から造った単結晶製品における低角粒界は従来の技術による単結晶製品よりも強固なことである。従って、以前は最大約 6° なら許容できたとされたのに比べ 6° 以上のミスマッチを有するLABもこの種の製品で許容され、受容される。検査費用の低減および許容できる製品の収量の増加は、前述の低角粒界耐性の改善に基づくものである。真の「単結晶」にはLABもHABも存在

しないことが理解できよう。しかし更に、ここに論じる単結晶に1つや2つの低角粒界は存在することもあり、なお単結晶については触れておかねばならない。

上述のように、ブレード10などの単結晶製品はオリエンテーション(orientation)を確かめる

ためX線テストにかけ、高角粒界の有無を確かめるため目視検査を行なう。本発明の新しい超合金はオリエンテーションを確かめるためX線テストは行なうが、LABとHABを区別するため必要なX線テストは大幅に減少または省略できると予想される。

換言すれば、目視検査によるLABの受容限界耐性は、本発明の新しい超合金から造った翼型部材については、約 $0 \sim 3^\circ$ から約 $0 \sim 9^\circ$ に増え、ラウエ測定は約 9° 以上の粒界についてのみ必要になると予想される。新しい超合金では、従来技術による合金で許容された約 6° のミスマッチに比べ大きな粒界のミスマッチが許容されることに注目されたい。基部及びブラットホーム部分では粒界に関しては何も制限はない。即ち、本発明の超合金から造った製品の粒界強度が増しており、翼型部分に比べブラットホーム部分及び基部は温度が低いという認識に立てばHABも許容することができる。従って、ここに言う「単結晶製品」とは、少なくともその一部が「単結晶」の性質を備

えているものとする。全体的には、新しい超合金から造った製品の推定鑄造収率(estimated casting yield)は75から85%に上昇するものと予想される。

従って、本発明の超合金は、たとえDS技法による処理の結果製品全体に配向された高角粒界が生じても優れた諸特性を所有していると理解される。本発明の超合金が通常の鑄造法で造られ(conventionally cast:CC)、その間に高角粒界を持った複数のランダム配向粒子を生じたとしても、この優れた諸特性を期待することができる。

従って、本発明により、改善された低角粒界耐性を有し、本質的にクロム、コバルト、モリブデン、タングステン、チタン、アルミニウム、コロンビウム、ハフニウム、炭素、ホウ素及び(所望により)ハフニウムを以下の第1表に定める(重量)百分率で含有し残余の成分はニッケル及び付随的不純物からなるニッケル基超合金が提供される。

11

第 I 表
合金成分 (重量%)

| 元素 | 基準 | 良品 | 最良品 |
|-----|--------------|--------------|-------------|
| C r | 7-12 | 7-10 | 9.5-10.0 |
| C o | 5-15 | 5-10 | 7.0-8.0 |
| M o | 0.5-5 | 1-3 | 1.3-1.7 |
| W | 3-12 | 4-8 | 5.75-6.25 |
| T a | 2-6 | 3-5 | 4.6-5.0 |
| T i | 2-5 | 3-4 | 3.4-3.6 |
| A l | 3-5 | 4-4.5 | 4.1-4.3 |
| C b | 0-2 | 0-1 | 0.4-0.6 |
| H f | 0-2.0 | 0.05-0.5 | 0.1-0.2 |
| C | 0.03-0.25 | 0.03-0.1 | 0.05-0.07 |
| B | 0.002-0.0050 | 0.002-0.0020 | 0.003-0.005 |

10

12

* 第II表には、本発明のものを含み、ここに引用されている、各種合金の組成を示す。

第 II 表 合金の組成¹
(重量百分率)

| ヒート | C r | C o | M o | W | T a | T i | A l | C b | H f | C | B |
|------------------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|--------|--------|
| ベース ² | 9.3 | 7.5 | 1.5 | 6.0 | 4.0 | 4.2 | 3.7 | 0.5 | - | - | - |
| 18 | 9.2 | 7.5 | 1.6 | 6.0 | 5.0 | 3.8 | 4.1 | 0.5 | 0.10 | - | - |
| 44 | 9.8 | 7.5 | 1.5 | 6.0 | 4.8 | 3.6 | 4.2 | 0.5 | 0 | 0.05 | 0 |
| 47 | 9.6 | 7.5 | 1.5 | 6.1 | 4.7 | 3.5 | 4.2 | 0.5 | 0.15 | 0.06 | 0 |
| 48 | 9.8 | 7.6 | 1.5 | 6.0 | 4.7 | 3.5 | 4.2 | 0.5 | 0.15 | 0.06 | 0.0018 |
| 49 | 9.7 | 7.5 | 1.5 | 6.0 | 4.7 | 3.5 | 4.2 | 0.5 | 0.15 | 0.05 | 0.0043 |
| 50 | 9.7 | 7.5 | 1.5 | 6.1 | 4.8 | 3.5 | 4.2 | 0.5 | 0.20 | 0.05 | 0.0030 |
| 59 | 9.6 | 7.4 | 1.5 | 6.0 | 4.7 | 3.4 | 4.2 | 0.5 | 0.19 | 0.05 | 0.0076 |
| 90 | 9.7 | 7.5 | 1.5 | 6.0 | 4.8 | 3.5 | 4.2 | 0.5 | 0.15 | 0.05 | 0.0046 |
| AA | 10.1 | 5.4 | - | 4.2 | 11.9 | 1.3 | 4.9 | - | - | 0.0038 | - |
| BB | 8.0 | 4.5 | 0.5 | 8.0 | 6.0 | 1.0 | 5.6 | - | 0.1 | - | - |
| B125 | 9.0 | 10.0 | 2.0 | 7.0 | 3.8 | 2.5 | 4.8 | - | 1.5 | 0.11 | 0.0150 |
| B80 ³ | 14.0 | 9.5 | 4.0 | 4.0 | - | 5.0 | 3.0 | - | - | 0.17 | 0.0150 |

1. 残部はニッケル及び付随的不純物。
2. 数個のヒート(heat)の平均。
3. プラス 0.030%の Z r。

第2図に模式的に示されているのは、試験用試料を造るため矢印18'の向きに方向性固形化されたスラブ状(slab-like)インゴット30の上部である。造られた試料は、LABを持たないか、少なくとも1つ固形化の方向18'に平行なLAB 20'を有する単結晶であるか、或いは通常のDS処理により固形化の方向18'に平行な複数のHAB (図示されていない)を有するインゴットであった。配向された複数のHABを有するインゴッ

トは同じDS処理ではあるが単結晶を造るに必要な技法を使わずににも造ることができ、ここでは単純にDSまたはDS'材料と呼ぶことにする。比較のため、第I表の合金のいくつかもまた通常の鋳造を行って、粒子間に高角粒界を有する複数の無配向粒子を持つインゴットを造った。

本発明の超合金について二重 γ' 構造(duplex gamma prime structure)を十分完全に現すように用いられた熱処理法は、このようにDS処理さ

50 れたインゴット(又は製品)をゆっくり約2310°F

13

に加熱し、この温度に約2時間保持して γ' 相を

固溶体にしてから、毎分100°Fから150°Fの速度

で約1975°F以下まで冷却し、次いで毎分約75°F

Fか

ら150°Fの速度で約1200°Fまで冷却し、約1時

間かけて約1975°Fまで再加熱し、毎分約75°F Fから150°Fの速度で約1200°Fまで冷却し、約16時間かけて約1650°Fに加熱し、最後に周囲温度まで冷却する。

物理的性質を測定するための前述の試料は、熱処理されたインゴットの固相化方法18'を横切つてとられた棒状の部分32から通常の方法で造られた。部分32からのそれぞれの単結晶試料は、LABを含まないか、X線解析で確定された既知の配向のLAB1個を含んでいた。同様に、DS処理されたスラブからの試料は複数の配向粒子及び配向高角粒界を含み、CC処理のスラブからの試料は複数の無配向(randomly oriented)粒子及

14

び無配向高角粒界を含んでいた。

第3図及び第III表を見れば、従来技術による知見に反して、ホウ素は、単結晶の応力破壊強度に有利であることが見出され、炭素とともに本発

明の合金から造った単結晶に存在するLABを強化していることが分かる。第3及び第4図、そして第III及び第IV表には「完全結晶寿命の百分率(% of Perfect Crystal Life)」が示されているが、これはLABを形成しないようにDS処理されたベース組成(第II表)の合金の応力破壊寿命であり、DS方向と直角(そして試料の応力軸(stress axis)に平行)なその[110]方向について、それと比較される超合金と同じ応力と温度の条件で試験され、比較の標準として使われた。またいくつかの表には、比較の目的で、ミスマッチの程度を示したLABを有するベース組成の試料の及びDS処理条件下でのベース組成の試料の応力破壊寿命が示されている。

20

第 III 表-A
結 方 向¹ 応 力 破 壊 特 性

| 番号 | ヒート | B ppm | H F % | L A B 度 | 温度 ° F | 応力破壊特性 | | | | A の比率 % |
|----|-----|----------|----------|-------------------|-----------|-----------|--------------------|---------|------|------------|
| | | | | | | 応力 ksi | 寿命 時間 | 伸び % | | |
| 1 | 47 | - | 0.15 | 12.6 | 1600 | 58 | 24.6 | 0.4 | 0.0 | |
| 2 | 47 | - | 0.15 | 11.9 | 1600 | 58 | 10.3 | 0.6 | 1.2 | |
| 3 | 48 | 20 | 0.15 | 9.2 | 1600 | 58 | 140.0 | 0.6 | 0 | |
| 4 | 48 | 20 | 0.15 | 12.2 | 1600 | 58 | 77.7 | 1.3 | 0 | |
| 5 | 50 | 30 | 0.20 | 12.0 ³ | 1600 | ~55 | 175.1 | 2.4 | 1.8 | |
| 6 | 49 | 43 | 0.15 | 14.0 | 1500 | 75 | 185.0 ² | 2.1 | 2.5 | |
| 7 | 49 | 43 | 0.15 | 14.0 | 1800 | 58 | 304.0 ⁴ | 3.8 | 2.5 | |
| 8 | 49 | 42 | 0.15 | ~31 | 1600 | 58 | 48.8 | 1.3 | 0.0 | |
| 9 | 49 | 42 | 0.15 | ~31 | 1600 | 58 | 46.3 | 1.8 | 0.6 | |
| 10 | 49 | 42 | 0.15 | 15 | 1600 | 58 | 109.8 | 0.9 | 1.2 | |
| 11 | 59 | 75 | 0.20 | 13.8 | 1800 | 58 | 347.9 | 1.9 | 1.2 | |
| 12 | 90 | 46 | 0.15 | 11 | 1600 | 58 | 350.1 | 3.9 | 24.9 | |
| 13 | 90 | 46 | 0.15 | 14 | 1600 | 58 | 171.4 | 1.8 | 2.5 | |
| 14 | 90 | 46 | 0.15 | 16 | 1600 | 58 | 168.0 | 2.5 | 3.7 | |
| 15 | 49 | 40 | 0.15 | 14.0 | 1700 | 45 | 92.2 | 2.5 | 0.7 | |
| 16 | 49 | 42 | 0.15 | 14 | 1800 | 30 | 108.7 | 1.4 | 1.3 | |
| 17 | 49 | 42 | 0.15 | 15 | 1800 | 24 | 124.7 | 2.9 | 0.6 | |
| 18 | 49 | 42 | 0.15 | 15 | 1800 | 30 | 33.3 | 0.9 | 0.0 | |
| 19 | 50 | 30 | 0.20 | 12 ³ | 1800 | 28 | 234.0 ⁵ | NA | NA | |
| 20 | 90 | 46 | 0.15 | 11 | 1800 | 30 | 188.8 | 2.8 | 0.6 | |
| 21 | 90 | 46 | 0.15 | 14 | 1800 | 24 | 298.1 | 1.8 | 0 | |
| 22 | 90 | 46 | 0.15 | 14 | 1800 | 30 | 51.0 | 1.6 | 2.5 | |
| 23 | 90 | 46 | 0.15 | 16 | 1800 | 30 | 73.1 | 3.3 | 0.6 | |

1. LAB (又はHAB) を横切り、固相化方向に直角。
2. ここに示した時間内に破壊を生ぜず、一段階的に 80 時間に 104.8 ksi まで荷重を上げ、次に 134.7 ksi に上げることにより 1 分で破壊した。
3. 試料の半徑部分において。
4. ここに示した時間内に破壊を生ぜず、一段階的に 4.78 時間に 78 ksi まで荷重を上げ 1 時間で破壊した。
5. ここに示した時間内に破壊を生ぜず、一段階的に 50 ksi まで荷重を上げることににより破壊した。

第 III 表-B

応力破壊特性の比較

| 番号 | ヒート | 寿命 時間 | ベース合金 | | ベース合金 | | ベース合金 | | C C R 80 |
|----|-----|--------------------|----------|-------|-------|----------|-------|----|-------------|
| | | | L A B 無し | 時間 | % | L A B 無し | 時間 | % | |
| 1 | 47 | 24.6 | 150 | 16.4 | 12 | 2 | 3 | 30 | |
| 2 | 47 | 10.3 | 150 | 6.9 | 12 | 2 | 3 | 30 | |
| 3 | 48 | 140.0 | 150 | 97.8 | 10 | 15 | 8 | 40 | |
| 4 | 48 | 77.7 | 150 | 51.8 | 12 | 2 | 3 | 30 | |
| 5 | 50 | 175.1 | 150 | 116.7 | 12 | 2 | 3 | 30 | |
| 8 | 49 | 185.0 ² | 150 | 128.3 | NA | | 10 | 45 | |
| 7 | 49 | 304.0 ⁴ | 150 | 202.7 | NA | | 8 | 30 | |
| 8 | 49 | 48.8 | 150 | HAB | NA | | 3 | 30 | |
| 9 | 49 | 46.3 | 150 | HAB | NA | | 3 | 30 | |
| 10 | 49 | 109.2 | 150 | 78.2 | 12 | 2 | 3 | 20 | |
| 11 | 59 | 347.9 | 150 | 231.9 | 12 | 2 | 3 | 20 | |
| 12 | 90 | 380.1 | 150 | 243.4 | 11 | 2-15 | | 30 | |
| 13 | 90 | 171.4 | 150 | 114.3 | NA | | | 30 | |
| 14 | 90 | 168.0 | 150 | 112.0 | NA | | | 30 | |
| 15 | 49 | 92.2 | 90 | 102.4 | NA | | 0.5 | | |
| 16 | 49 | 108.2 | 100 | 108.7 | NA | | | | |
| 17 | 49 | 124.7 | 375 | 33.3 | NA | | | | |
| 18 | 49 | 33.3 | 100 | 33.3 | NA | | | | |
| 19 | 50 | 234.0 ⁵ | 250 | 93.6 | NA | | | | |
| 20 | 90 | 118.8 | 100 | 118.8 | 11 | 35 | | | |
| 21 | 90 | 296.1 | 375 | 79.0 | NA | | | | |
| 22 | 90 | 51.0 | 100 | 51.0 | NA | | | | |
| 23 | 90 | 73.1 | 100 | 73.1 | NA | | | | |

*

本発明の超合金が、0 から18° までのあらゆるミスマッチ角において通常の単結晶超合金に比べ優れた応力破壊強度を有することは第4図に示されている。同様に、L A Bの無いものの破壊寿命のあらゆる百分率レベルにおいて、本発明の超合金は、従来の技術による単結晶超合金の耐えうるより約2倍の大きさのミスマッチ角に耐えることができる。第IV表から分かるように、HABを形成するようにD S処理されても、本発明の超合金は優れた応力破壊強度を持っている。

*

第 IV 表

応力破壊強度¹

(D A処理高角粒界試料)

| ヒート | B | 応力破壊特性 | | | | | 本発明の応力破壊寿命(時間) | | |
|-----|----|-----------|-----------|--------------------|---------|-----------|----------------|------------|-------------|
| | | 温度 ° F | 応力 ksi | 寿命 時間 | 伸び % | Aの比率 % | L A B無し 110 | D S ベース | C C R 80 |
| 47 | 0 | 1400 | 90 | 4.0 | 0.9 | 0.0 | 220 | NA | 100 |
| | | 1600 | 55 | 1.9 | 1.0 | 0.0 | 230 | <3 | 45 |
| | | 1800 | 20 | 2.9 | 2.1 | 2.7 | 250 | <1 | 65 |
| | | 2000 | 12 | 3.1 | 1.0 | 0.0 | 250 | <4 | 10 |
| 48 | 20 | 1400 | 90 | 3.8 | 0.8 | 0.0 | 220 | NA | 100 |
| | | 1600 | 55 | 15.6 | 0. | 0.8 | 230 | <3 | 45 |
| | | 1800 | 25 | 9.2 | 1.1 | 0.0 | 250 | <1 | 65 |
| | | 2000 | 12 | 4.5 | 0.0 | 0.0 | 250 | <4 | 10 |
| 50 | 30 | 1400 | 90 | 184.4 ² | 1.9 | 3.8 | 220 | NA | 100 |
| | | 1600 | 55 | 89.2 | 1.5 | 0.0 | 230 | <3 | 45 |
| | | 1800 | 28 | 65.8 | 1.0 | 0.0 | 250 | <1 | 65 |
| | | 2000 | 12 | 9.1 | 1.8 | 1.3 | 250 | <4 | 10 |
| 49 | 43 | 1400 | 90 | 92.5 ³ | 8.7 | 6.2 | 220 | NA | 100 |
| | | 1600 | 55 | 133.8 | 1.8 | 2.3 | 230 | <3 | 45 |
| | | 1800 | 26 | 50.0 | 1.2 | 0.0 | 250 | <1 | 65 |
| | | 2000 | 12 | 2.9 | 1.9 | 2.0 | 250 | <4 | 10 |
| | | 2000 | 12 | 1.8 | NA | 0.0 | 250 | <4 | 10 |
| 59 | 75 | 1400 | 90 | 92.4 ⁴ | 10.8 | 32.0 | 220 | NA | 100 |
| | | 1600 | 55 | 54.1 | 0.9 | 0.0 | 230 | <3 | 45 |
| | | 1800 | 26 | 98.1 | 1.7 | 0.5 | 250 | <1 | 65 |
| | | 2000 | 12 | 4.1 | NA | 0.6 | 250 | <4 | 10 |
| AA | - | 1600 | 50 | 0.3 | - | - | - | - | - |

1. C Cを除き、すべてD S方向に直角。

2. 段階的に荷重を100 ksiに上げて2.2時間置き、110 ksiに上げて0.8時間置き、120 ksiに上げて0.2時間で破壊。

3. 段階的に荷重を110 ksiに上げて21.9時間置き、120ksiに上げて2.1時間置き、130ksiに上げて0.2時間で壊さ、140 ksiに上げて1.3時間置き、150ksiに上げて0.3時間で破壊。

4. 段階的に荷重を110 ksiに上げて21.8時間置き、120ksiに上げて2.2時間置き、130ksiに上げて0.1時間で置き、140ksiに上げて0.2時間で破壊。

17

ス炎を用いて表に示す条件下で行なったコーティングされていない1/4インチ×3インチ、(1/4'×3') の長い丸ピンの試料に関するサイクル酸化試験の結果である。試料は均等に暴露するため回転させ、1時間に1回炎から出して室温に冷却するサイクルを繰返した。試料の長さ方向を横に切り取った部分について外側金属損失を測定した。各側面当りの金属損失は試験前後のピンの直径の差を2で割って求めた。表のデータは、試料の直角に交差する2つの直径の測定値の平均である。

第V表のデータを第5図にグラフで示す。本発

18

* 明の超合金のサイクル耐酸化性は典型的な合金BBほど良くはないが、本発明の超合金の耐酸化性は十分満足できるものでありベース合金及びR125の耐酸化性を上回る改善を示している。本発明の超合金のベース超合金に比べ改善された耐酸化性は、主としてアルミニウム対チタン比を大きくしたことによると考えられる。ヒート(heat) 4 4 及び49/50のデータを比較すれば、ハフニウムの添

10 加により更に耐サイクル酸化性が良くなっている。

*

第 V 表
サイクル酸化試験 (マッハ 1)
1 回 / 1 時間のサイクルにおける外側金属損失 (mil/片側)

| ヒート | 温度 | 時 間 | | | | | | | |
|------------------|------|------|--------|------|-----------|------|------|------------------------|------|
| | | 71 | 89 | 99 | 139 | 157 | 181 | 200 | 207 |
| 47 | 2075 | | 0 | | 0.25 | | | 0.25[7.5] ² | |
| 48 | 2075 | | 0[1.5] | | 0.5[10.5] | | | 1.0[18.3] | |
| 50 | 2075 | | 0.25 | | 0.5 | | | 1.0 | |
| 59 | 2075 | | 0 | | 0.25 | | | 0.5[4.0] | |
| ベース ¹ | 2075 | | 15.0 | | 22.5 | | | 36.5 | |
| AA | 2075 | | 4.0 | | 6.5 | | | 10.0 | |
| 47 | 2150 | 0.5 | | 5.5 | | 20.3 | 23.5 | | 25.5 |
| 48 | 2150 | 3.7 | | 6.0 | | 21.3 | 25.6 | | 29.5 |
| 49 | 2150 | 0.5 | | 5.7 | | 18.8 | 25.0 | | 27.1 |
| 50 | 2150 | 0.3 | | 5.5 | | 18.5 | 24.8 | | 28.8 |
| 59 | 2150 | - | | 13.5 | | 23.8 | 30.8 | | 34.0 |
| ベース ¹ | 2150 | 12.2 | | 36.1 | | 53.6 | | | 73.2 |
| R125 | 2150 | 28.3 | | 39.5 | | 58.8 | | | 83.8 |

1. 数個のヒートの平均。

2. []は1つのピットの深さ(ミル)。

第 VI 表

30

高温腐食試験

| ヒート | 温度 ° F | 塩 ppm | 時間 hr | 金属損失 mil/片側 |
|-----|-----------|----------|----------|----------------|
| | | | | |
| 44 | 1600 | 1 | 613 | 1.7 |
| ベース | 1600 | 1 | 613 | 1.0 |
| 18 | 1600 | 2 | 402 | 36.0 |
| 44 | 1600 | 2 | 620 | 1.0 |
| ベース | 1600 | 2 | 620 | 1.5 |
| AA | 1600 | 2 | 470 | 11.8 |
| BB | 1600 | 2 | 620 | 28.0 |
| 44 | 1700 | 5 | 478 | 6.6 |
| ベース | 1700 | 5 | 478 | 11.3 |
| AA | 1700 | 5 | 478 | 30.1 |

40

第VI表には、燃焼生成物に塩を示されたppmだけ加えたJP-5燃料の燃焼炎を用いて表に示す条件下で行なったコーティングされていない1/8インチ×2インチ(1/8'×2')の長い丸ピンの試料に関する高温腐食試験の結果を示す。試料は均等に暴露するため回転させ、1日に1回炎から出して室温に冷却するサイクルを繰返した。第VI表のデータは、高温耐食性を持たせるには本発明の超合金に炭素が存在する必要があるが、本発明の超合金の高温耐食性は合金AA及びBBよりも優れていることを示している。従って、本発明の超合金は、主として炭素及びハフニウムのため、そしてベース合金のアルミニウム対チタン比を大きくしたことにより、サイクル酸化及び高温腐食に対する耐性の間の均衡が改善されている。

少量ではあるが調節された量のホウ素及び炭素、そして随意にハフニウムを添加して単結晶製品と

50 して製造するに適したニッケル基超合金の低角

19

粒界耐性を改善するというここに掲げた発明の概念は他のニッケル基単結晶超合金にも適用でき

るという現実の証拠があるので、特に請求範囲に確定された発明の精神から離れることなく、ここに特に挙げなかった各種の変更及び改変をここに述べた発明の中で、またここに述べた使用に対して行うことができると理解されよう。

【図面の簡単な説明】

第1図は、ガスタービン・エンジンに用いるブ

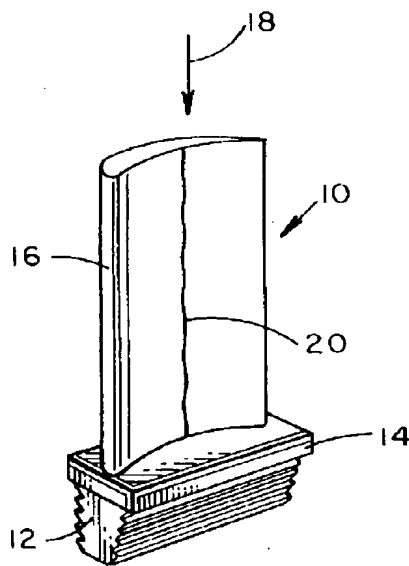


Fig. 1

20

レード部材の模式的斜視図である。

第2図は、機械的特性試験の試料片として切り取る部分に印をつけた、方向性固形化されたスラブ状単結晶インゴットの模式的斜視図である。

第3図は、相対的な応力破壊寿命対合金のホウ素含有率の関係を示すグラフである。

第4図は、相対的な応力破壊寿命対粒界ミスフィットの関係を示すグラフである。

第5図は、暴露時間の関数としてのサイクル酸化における外側金属損失のグラフである。

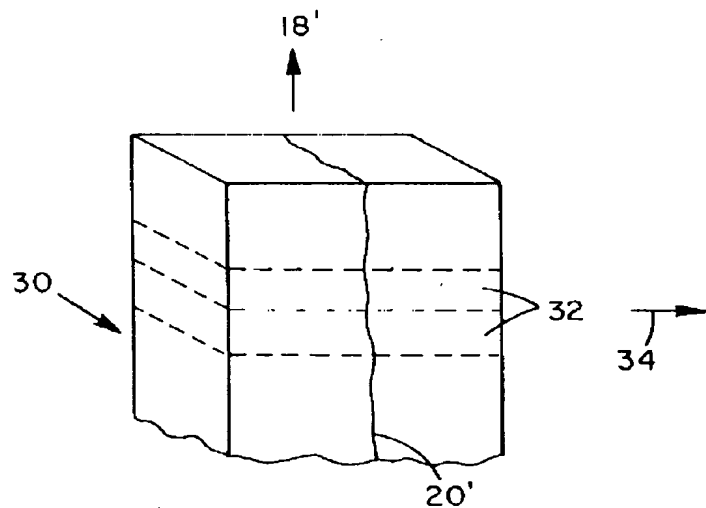


Fig. 2

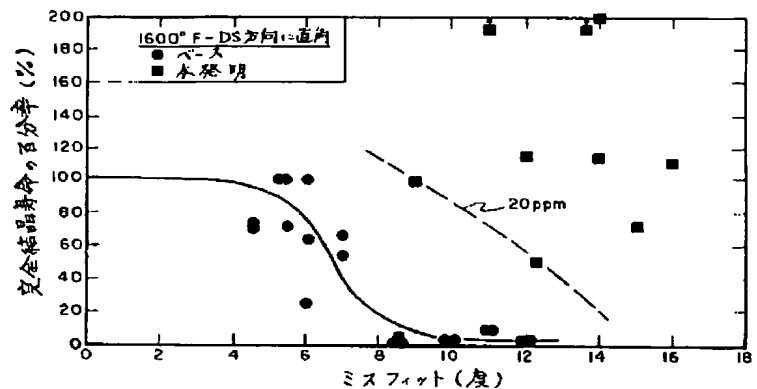


Fig. 4

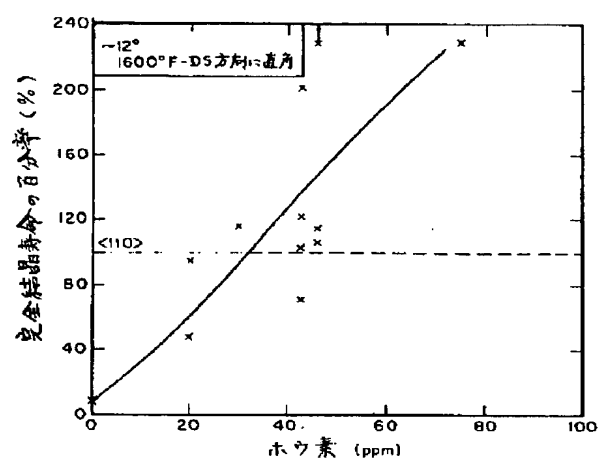


Fig. 3

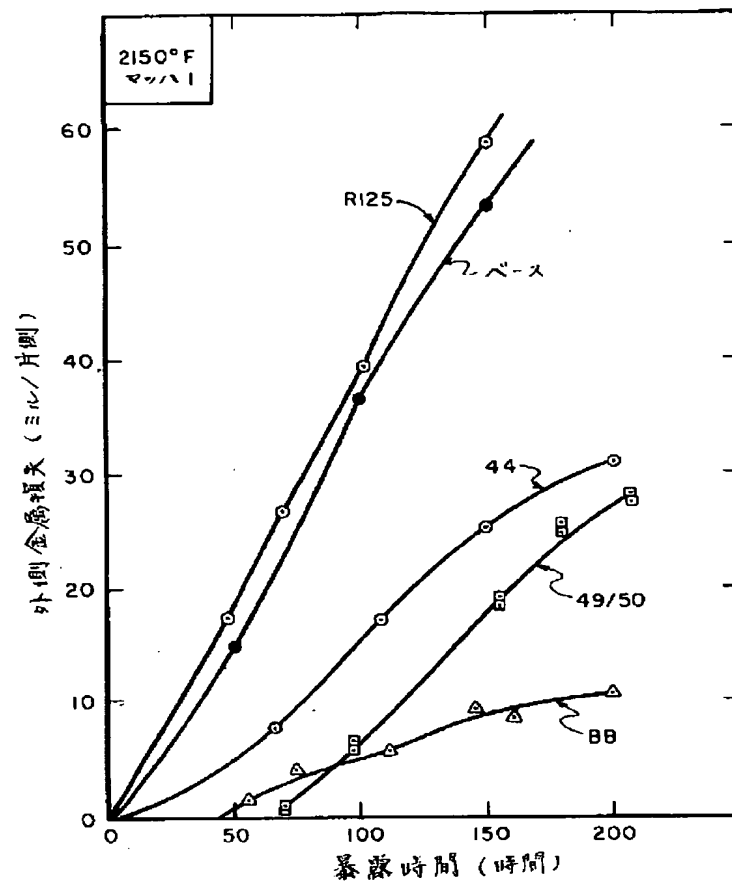


Fig. 5